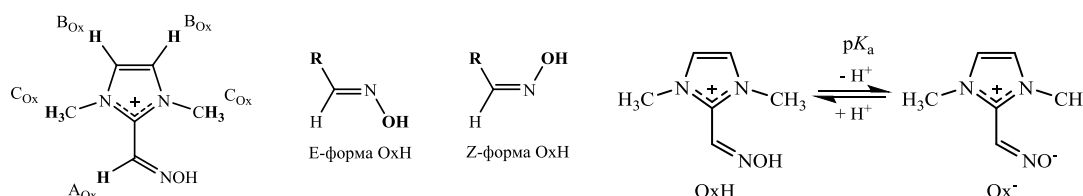


КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА Е- И Z-ФОРМ 1,3-ДИМЕТИЛ-2-(ГИДРОКСИМИНОМЕТИЛ)ИМИДАЗОЛИЙ ИОДИДА

Капитанов И. В., Сердюк А. А., Бураков Н. И., Шумейко А. Е., Карпичев Е. А.
Институт физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко НАНУ
Институт органической химии НАНУ
ivkapitanov@gmail.com

1,3-Диметил-2-(гидроксиминометил)имидазолий йодид (ОхН) в зависимости от конфигурации оксимной группы может существовать в виде двух изомеров – Е- и Z-форм.



Поскольку величины pK_a таких изомеров могут существенно отличаться, что, несомненно, будет оказывать существенное влияние на их свойства, нами с помощью ЯМР-титрования определены их кислотно-основные свойства.

Полученные зависимости химического сдвига каждой из групп протонов от pH среды анализировались с помощью уравнения $\delta = \delta_0 - \Delta\delta \cdot [K_a / (K_a + a_{H^+})]$, где δ – наблюдаемая величина химического сдвига сигнала группы протонов при данном значении pH, м.д.; δ_0 – положение максимального смещения сигнала, соответствующая анионной форме, м.д.; $\Delta\delta$ – величина смещения сигнала, м.д.; K_a – константа кислотной ионизации; a_{H^+} – активность ионов водорода. Результаты анализа и параметры уравнения представлены в таблице.

Таблица. Кислотно-основные свойства (pK_a) 1,3-диметил-2-(гидроксиминометил)имидазолий йодида (ОхН) по данным 1H ЯМР-спектроскопии; 25 °С

Сигнал	Е-форма			Z-форма		
	A _{Ох}	B _{Ох}	C _{Ох}	A _{Ох}	B _{Ох}	C _{Ох}
δ_0 , м.д.	8.43	7.49	3.93	7.81	7.55	3.80
$\Delta\delta$, м.д.	0.29	0.15	0.10	0.20	0.13	0.10
pK_a	8.60±0.06	8.58±0.08	8.56±0.08	8.54±0.06	8.50±0.08	8.51±0.08
pK_a (ср.)	8.58±0.08			8.52±0.08		

Примечания. В качестве растворителя использован раствор 1 М КСl в смеси D₂O / H₂O (20:80). Погрешность расчета величин δ_0 и $\Delta\delta$ составляла ± 0,01 м.д.

Данные таблицы свидетельствуют о том, что pK_a Е- и Z-форм 1,3-диметил-2-(гидроксиминометил)имидазолий йодида (ОхН) в пределах погрешности эксперимента не отличаются между собой.